

## HARDENING COMPOSITION

Publication number: JP11116686

Publication date: 1999-04-27

Inventor: YAMAGUCHI IZUMI; FUJITA MASAYUKI; IWAKIRI HIROSHI

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- International:

C08G65/336; C08G77/46; C08K5/09; C08K5/17;  
C08K5/57; C08L71/00; C08L83/12; C08G65/08;  
C08G77/00; C08K5/06; C08L71/08; C08L83/00; (IPC1-  
7): C08G77/46; C08K5/09; C08K5/17; C08L71/00;  
C08L83/12

- European:

C08G65/336; C08K5/09; C08K5/17; C08K5/57

Application number: JP19970293504 19971009

Priority number(s): JP19970293504 19971009

Also published as:

EP1024170 (A1)  
WO9919405 (A)  
US6486289 (B1)  
EP1024170 (B1)

Report a data error here

## Abstract of JP11116686

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition capable of suppressing stress while keeping a high restoring force, exhibiting a sufficient adhesion and useful as an elastic sealing material c the like by compounding an oxyalkylene polymer having a reactive silicon group, an acid, an amine and a tin-based hardening catalyst. **SOLUTION:** This hardening composition is composed of (A) an oxyalkylene polymer having at least one reactive silicon group e.g. a group of the formula [R<2> and R<3> are each a 1-20C alkyl, a 6-20C aryl, a 7-20C aralkyl or the like; X is OH or a hydrolyzable group; (a), (b) and (m) are 0-2, 0-3 and 0-19, respectively; at least one X presents in the molecule]] in the molecule, (B) an acid (C) an amine and (D) a tin-based hardening catalyst. It is preferable that this composition contains 0.1-20 pts.wt. of the component D based on 100 pts.wt. of the component A, and the component B and the component C are each contained more than equimolar to the component D.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116886

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 8 G 77/46		C 0 8 G 77/46
C 0 8 K 5/09		C 0 8 K 5/09
5/17		5/17
C 0 8 L 71/00		C 0 8 L 71/00
83/12		83/12
審査請求 未請求 請求項の枚数 2 F D (全 7 頁)		
(21) 出願番号	特願平9-283924	(71) 出願人 00000841
(22) 出願日	平成 9 年(1997)10月 9 日	鶴屋化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 (72) 発明者 山口 いずみ 兵庫県明石市島羽1339-2 ヒアウエスト 園明石202 (72) 発明者 藤田 雅幸 兵庫県姫路市旗本町庄551-6 (72) 発明者 岩切 裕 兵庫県神戸市西区美賀多倉 2-9-4 (74) 代理人 弁理士 安吉 康男 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 高還元性を維持したまま、応力を低くすることができ、且つ、充分な接着性を有する硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体、(B) 酸、(C) アミン及び(D) 線硬化触媒を含有してなる硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体、(B) 酸、(C) アミン、及び、(D) 銅硬化触媒を含有してなることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 (D) 銅硬化触媒に対して、(B) 酸及び(C) アミンをそれぞれ等モルより過剰となる割合で含有させる請求項1記載の硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高還元率を維持したまま、引張り時の応力を下げることができ、且つ、充分な接着性を有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 反応性ケイ素基を有する重合体は、湿分存在下で架橋硬化する。このうち、例えば、主鎖骨格がポリオキシプロピレンであるものを用いた硬化性組成物は、室温では液状で、硬化によりゴム弾性体となる特性を有しており、建築用シーラント等に広く用いられている。

【0003】 硬化性組成物を建築用途に使用する場合には、目的地の気候に追随するために、高還元性、低応力であるものが望まれている。低応力にする方法としては、重合体種の変更、硬化触媒量の増量等の方法が知られている。しかしながら、これらの方法では、応力の低下に伴って還元性も低下し、応力と還元性とが良好なバランスを有する硬化性組成物を得ることができなかった。

【0004】 更に、シーラントとして使用するためには、接着性が良好であることも強く望まれている。シーラントの硬化物を作製するためには、通常、銅系の硬化触媒やアミン系の助触媒が用いられる。しかしながら、アミン化合物の併用は、接着性の低下をもたらすという問題があり、シーラントとして使用するうえで不都合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑み、高還元性を維持したまま、応力を低くすることができ、且つ、充分な接着性を有する硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) 1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体、(B) 酸、(C) アミン及び(D) 銅硬化触媒を含有してなる硬化性組成物である。以下に本発明を詳述する。

\* 【0007】

【発明の実施の形態】 本発明は、(A) オキシアルキレン系重合体、(B) 酸、(C) アミン及び(D) 銅硬化触媒からなる。上記(A) 成分は、重合体1分子中に反応性ケイ素基を少なくとも1個有する。1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満であると、硬化性が不充分になるため、上記範囲に限定される。好ましくは、1・1〜5個である。5個を超えると、網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなり好ましくない。

【0008】 上記1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するものである。



(式中、 $R^1$  は、2価の有機基を表す。)

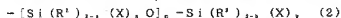
【0009】 上記 $R^1$  としては、2価の有機基であれば特に限定されないが、メチレン基又は炭素数2〜14の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基が好ましい。より好ましくは、炭素数2〜4の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基である。

【0010】 上記一般式(1)で表される繰り返し単位としては特に限定されず、例えば、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 、 $-CH_2-CH(C_2H_5)-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 等を挙げることができる。

【0011】 上記オキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格は、上記一般式(1)で表される繰り返し単位のうち1種類からなっているてもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなっているてもよい。

【0012】 上記オキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格中には、オキシアルキレン系重合体の特性を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、例えば、トルエン(トリレン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートと上記一般式(1)の繰り返し単位を有するポリオールとの反応から得られるもの等を挙げることができる。

【0013】 上記(A)成分中に含有される反応性ケイ素基は、下記一般式(2)で表されるものである。



式中  $R^1$ 、 $R^1$  は、同一若しくは異なって、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数9〜20のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基又は( $R^1$ )、 $Si-O$  ( $R^1$  は、炭素数1〜20の1価の炭化水素基を表し、

3個の $R^1$  は同一であってもよく、異なっているてもよい。)で表されるトリオルガシロキシ基を表し、 $R^1$  又は $R^1$  が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているてもよい。 $X$ は、加水分解性基又

は水酸基を表し、Xが2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは、0～2の整数を表す。bは、0～3の整数を表す。mは、0～19の整数を表す。nが2以上である場合、m個の $-\text{Si}(\text{R}')_3$ 、 $(\text{X})$ 、 $(\text{O})$ 。一基におけるaは、同一の値であってもよく、異なってもよい。なお、上記一般式(2)で表される反応性ケイ素基において、Xで表される加水分解性基又は水酸基は、少なくとも1個存在するものとする。

【0014】上記炭素数1～20のアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0015】上記炭素数6～20のアリール基としては特に限定されず、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0016】上記炭素数7～20のアラルキル基としては特に限定されず、例えば、ベンジル基等が挙げられる。

【0017】上記炭素数1～20の1価の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、イソブチル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、エチル基、t-ブチル基、ヒニル基、アリル基 $-\text{Si}(\text{R}')_3$ 、X。

(式中、 $\text{R}'$ 、X、bは、上記と同じ。)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易である点から好ましく用いられる。

【0021】上記(A)成分において、上記一般式(2)で表される反応性ケイ素基の導入方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、以下の方法等を実施することができる。

(1) 分子中に水酸基等の官能基を有するオキシアルキレン系重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有するオキシアルキレン系重合体を得るか、又は、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基を含有するオキシアルキレン系重合体を得、次いで、得られた不飽和基を含有するオキシアルキレン系重合体に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する方法

(2) (1)法と同様にして得られた不飽和基を含有するオキシアルキレン系重合体にメルカプト基及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法

(3) 分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有するオキシアルキレン系重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基と反応性ケイ素基とを有する化合物を反応させる方法

以上の方法のなかで、(1)の方法、又は、(3)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基及び反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させる方法が好

ましく、1-メチルブチル基、2-エチルブチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0018】上記Xで表される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ケトンシメーテル基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、水素原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ケトンシメーテル基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が極めて取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。

【0019】上記Xで表される水酸基や加水分解性基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができる。また、上記一般式(2)で表される反応性ケイ素基中の水酸基や加水分解性基の総数は、1～5個の範囲が好ましい。上記反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結されたケイ素原子の場合は20個までであってもよい。

【0020】本発明においては、上記一般式(2)で表される反応性ケイ素基のうち、下記一般式(3)

(3)

ましい。

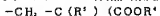
【0022】上記(A)成分は直鎖状であっても、分岐を有してもよく、その分子量は500～50000程度が好ましい。より好ましくは、1000～30000である。

【0023】上記(A)成分の具体例としては特に限定されず、例えば、特公昭45-36319号公報、特公昭46-12154号公報、特開昭50-156599号公報、特開昭54-6096号公報、特開昭55-13767号公報、特開昭55-13468号公報、特開昭57-184123号公報、特公平3-2450号公報、米國特許第3,632,557、米國特許第4,345,053、米國特許第4,366,307、米國特許第4,660,844等の各公報に開示されているもの、また、特開昭61-197631号公報、特開昭61-215622号公報、特開昭61-215623号公報、特開昭61-218832号公報等の各公報に開示されている数平均分子量8000以上、 $M_w/M_n$ が1.8以下である高分子量で分子重量分布が狭いオキシアルキレン系重合体等が挙げることができる。

【0024】上記反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体(A)は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

【0025】また、本発明においては、上記オキシアルキレン系重合体(A)を反応性ケイ素基を有するビニル系重合体とブレンドして用いることもできる。

【0028】上記反応性ケイ素基を有するビニル系重合体は、ビニル系重合体に上記一般式(2)で表される反応性ケイ素基を導入したものである。上記反応性ケイ素基を含有するビニル系重合体としては特に限定されず、例えば、特開昭59-122541号公報、特開昭\*



(4)

(式中、 $\text{R}^1$ は、炭素数1~8のアルキル基を表す。 $\text{R}^*$ は、水素原子又はメチル基を表す。)で表される炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量\*



(5)

(式中、 $\text{R}^1$ は、炭素数10以上のアルキル基を表す。 $\text{R}^*$ は、水素原子又はメチル基を表す。)で表される炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位及び/又はメタアクリル酸エステル単量体単位と、必要に応じて、その他の単量体単位とからなる分子鎖に、上記一般式(2)で表される反応性ケイ素基が導入されたものである。

【0028】上記一般式(4)の $\text{R}^1$ としては炭素数1~8のアルキル基であれば特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。なかでも、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、炭素数1~2のアルキル基がより好ましい。これらは単独でも2種以上併用して用いてもよい。

【0029】上記一般式(5)の $\text{R}^1$ としては炭素数10以上のアルキル基であれば特に限定されず、例えば、ラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ヘヘニル基等が挙げられる。なかでも、炭素数10~30のアルキル基が好ましく、炭素数10~20のアルキル基がより好ましい。これらは単独でも2種以上併用して用いてもよい。

【0030】上記反応性ケイ素基を有するビニル系重合体の分子鎖は、実質的に上記一般式(4)及び上記一般式(5)の単量体単位からなる。この場合において、「実質的に」とは、上記分子鎖中に存在する上記一般式(4)及び上記一般式(5)の単量体単位の合計が50重量%を超えるものをいう。上記一般式(4)及び上記一般式(5)の単量体単位の合計は、70重量%以上が好ましい。また、上記一般式(4)の単量体単位と上記一般式(5)の単量体単位との存在比は、重量比で9:5:5~40:60が好ましく、90~10:60:40がより好ましい。

【0031】上記その他の単量体単位としては特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタアクリルアミド等のアミド基含有単量体；グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート等のエポキシ基含有単量体；ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のア

\*83-112642号公報、特開平8-172631号公報等に開示されているものを挙げることができる。

【0027】これを具体的に示せば、例えば、実質的に下記一般式(4)；

\*単量体及び/又はメタアクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(5)；

(5)

ミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位等が挙げられる。

【0032】上記単量体単位からなる分子鎖に、上記反応性ケイ素基を導入する方法としては特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、上記一般式(2)で表される反応性ケイ素基を含有するビニル系単量体を共重合させて導入することができる。

【0033】この場合において、上記反応性ケイ素基を有するビニル系単量体は、上記反応性ケイ素基を有するビニル系重合体中の反応性ケイ素基の価数が、充分な硬化性を得るために、平均1個以上、より好ましくは1.1個以上、更に好ましくは1.5個以上となるように使用される。また、反応性ケイ素基1個当たりの数平均分子量は、見かけ上、300~4000となるように導入されることが好ましい。

【0034】上記反応性ケイ素基を有するビニル系重合体は、数平均分子量で500~100000のものを取り扱いの容易さの点から好ましい。上記反応性ケイ素基を有するビニル系重合体は、上記反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対して、0.1~1000重量部であることが好ましい。より好ましくは、1~200重量部である。

【0035】更に、本発明においては、上記反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体(A)の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体を重合させて得られる重合体を用いることもできる。このような重合体は、例えば、特開昭59-78223号公報、特開昭59-168014号公報、特開昭60-228516号公報、特開昭60-228517号公報等に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

【0036】本発明の硬化性組成物に含有される酸(B)としては特に限定されず、各種の有機酸や無機酸を使用することができる。以下に上記酸(B)として使用することができる化合物を例示するが、これらに限定されるものではない。

【0037】のカルボン酸  
上記カルボン酸としては特に限定されず、例えば、ギ酸、酢酸、アセト酢酸、エチルメチル酢酸、プロピオン

酸、酪酸、イソ酢酸、2-エチル酪酸、エトキシ酢酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヘキサノ酸、2-エチルヘキサノ酸、オクタノ酸、デカン酸、ウンデカン酸、ステアリン酸、グリオキシリル酸、グリコール酸、グルコン酸等の飽和モノカルボン酸；タクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸、エラジジン酸、エカカ酸、オレイン酸等のオレフィンモノカルボン酸；

〔0038〕プロピオール酸等のアセチレンモノカルボン酸；リノール酸、リノエライジン酸等のジオレフィンカルボン酸；リノレン酸、アラキドン酸等の高度不飽和モノカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ酢酸等の飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；アコニト酸、クエン酸、イソクエン酸等のトリカルボン酸；安息香酸、8-アトロラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸等が挙げられる。

〔0039〕留りん酸  
上記りん酸としては特に限定されず、例えば、無留りん酸、りん酸モノメチルエステル、りん酸ジメチルエステル、りん酸モノエチルエステル、りん酸ジエチルエステル、りん酸モノn-ブチルエステル、りん酸ジブチルエステル、りん酸モノ2-エチルヘキシルエステル、りん酸ジ2-エチルヘキシルエステル、りん酸モノイソプロピルエステル、りん酸ジイソプロピルエステル、りん酸モノオクチルエステル、りん酸ジオクチルエステル、りん酸モノオレイルエステル、りん酸ジオレイルエステル等のりん酸及びりん酸部分エステル化物；留りん酸及び留りん酸の部分エステル化物；アルキル（又はアリール）ホスホン酸及びアルキル（又はアリール）ホスホン酸の部分エステル化物；ジアルキル（又はアリール）フォスフィン酸及びジアルキル（又はアリール）フォスフィン酸の部分エステル化物等が挙げられる。

〔0040〕その他の酸  
上記以外に用いることのできる酸としては、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタリン-α-スルホン酸等のスルホン酸；塩酸、硝酸等の無機酸等が挙げられる。上記酸（B）としては、これらを単独でも2種以上併用して用いてもよい。本発明においては、これらのうち、使用の容易さの点からカルボン酸が好ましく用いられる。

〔0041〕本発明の硬化性組成物に含有されるアミン（C）としては、1分子中に少なくとも1つのアミノ基を有する化合物であれば特に限定されず、第一アミン、第二アミン、第三アミン等の各値のアミン又はアミン誘導体を用いることができる。上記第一アミンとしては特に限定されず、例えば、メチルアミン、エチルアミン、

プロピルアミン、イソプロピルアミン、イソプロピルアルコールアミン、ブチルアミン、1-エチルブチルアミン、イソブチルアミン、ペンチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、グリニジン、2-エチルヘキシルアミン、トリエチレンテトラミン等の脂肪族第一アミン；アニリン、エトリアニリン、フェニレンジアミン、トルイジン、トルイルアミン、キシレンジアミン、2,3-キシリジン、アニシジン、フェネチジン、ベンジン、ベンジルアミン、ナフチルアミン等の芳香族系第一アミン等が挙げられる。

〔0042〕上記第二アミンとしては特に限定されず、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、ジブチルアミン、N-メチルブチルアミン、ピペリジン、ジソペンチルアミン、ピロリジン、モルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等の脂肪族第二アミン；N-エチルナフチルアミン、アセトアニリド、ベンジルアニリン、ジフェニルアミン等の芳香族系第二アミン等が挙げられる。

〔0043〕上記第三アミンとしては特に限定されず、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルブチルアミン、N,N-ジメチル-2-オクチルアミン、N,N-ジメチル-2-オクタ（DABCO）、1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデセン-7（DBU）等の脂肪族第三アミン；N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジベンジルアニリン、ジメチルアミノ安息香酸、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の芳香族第三アミン等が挙げられる。上記（C）成分としては、これらを単独でも2種以上併用して用いてもよい。これらのうち、活性の点から第一アミンが好ましく用いられる。

〔0044〕本発明の硬化性組成物に含有される触媒（D）としては特に限定されず、例えば、ジブチル錳ジラウレート、ジブチル錳マレート、ジブチル錳ジアセテート、オクチル酸錳、ナフチル酸錳等の錳カルボン酸塩類、ジブチル錳オキサリドとブチル酸エステルとの反応物、ジブチル錳ジエチルアセトナート、ジブチル錳ジエチルアセト酢酸エチル、ジブチル錳ジメトキシ等の錳アルコキサイド等が挙げられる。

〔0045〕本発明に含有される上記（B）成分及び上記（C）成分は、添加に際して、上記（B）成分及び上記（C）成分をそれぞれ上記（D）成分に対して等モルよりも過剰となる割合で添加することが望ましい。上記（B）成分及び上記（C）成分の添加量が、それぞれ、上記（D）成分に対して等モル量未満であると、応力の低下効果が非常に小さいため好ましくない。

【0046】上記(D)成分の使用量としては、オキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対して0.1~20重量部が好ましく、0.1~10重量部がより好ましい。0.1重量部未満であると、配合物の硬化反応が充分に進行しにくくなり、20重量部を超えると、硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られなくなるので好ましくない。

【0047】本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、種々の可塑剤を添加することができる。上記可塑剤としては特に限定されず、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソノルブチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソウンデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、シラウリルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上併用して用いてもよい。

【0048】更に、本発明の硬化性組成物には、反応性ケイ素基の反応を促進するために、触媒媒以外のシリル基の加水分解縮合触媒が含まれていてもよい。このような触媒以外のシラン触媒としては特に限定されず、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセトナート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセトナート等の有機アルミニウム化合物類；ビスマストリス(2-エチルヘキソエート)、ビスマストリス(ネオデカノエート)等のビスマス塩と有機カルボン酸との反応物等；ジシクロメチラセチルアセトナート、チタニルアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛等の有機鉛化合物；有機バナジウム化合物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上併用して用いてもよい。

【0049】本発明の硬化性組成物には、更に、必要に応じて、脱水剤、相溶剤、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖終止剤、りん系過酸化水素分解剤、清剤、顔料、発泡剤、酸捕捉剤、帯電防止剤等の各種添加剤を適量添加することができる。

【0050】上記充填剤としては特に限定されず、例えば、木粉、クレム酸粉、もみ殻粉、バブル、木綿チップ、マイカ、グラファイト、けいそう土、白土、カオリン、クレー、タルク、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、石英粉末、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、カーボンブラッ

ク、ガラスバルーン、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、カーボンブラック、ガラスバルーン等を挙げることができる。これらは単独でも2種以上併用して用いてもよい。

【0051】本発明の硬化性組成物には、上述した1分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体(A)以外に、反応性ケイ素基を有する他の重合体を添加してもよい。このようなものとしては、例えば、ポリジメチルシリロキサン等を挙げることができる。

【0052】本発明の硬化性組成物の調製方法としては特に限定されず、例えば、上記(A)成分に対して上記(B)成分、上記(C)成分、上記(D)成分を別々に添加してもよいし、上記(B)成分、上記(C)成分を予め混合しておき、更に、上記(D)成分を添加してもよい。より好ましくは後者の方法である。また、必要に応じて、加熱処理条件等を適宜調整して均一に分散させたり、各成分をミキサー、ロール、またはニーダー等を用いて溶解させ混合するといった方法を用いたり、分散性改良剤を併用してもよい。

【0053】以上のようにして得られる硬化性組成物は、2液型はもちろん1液型の硬化性組成物にも適用できる。1液型の場合は、実質的に水分のない状態で本発明の硬化性組成物を調製することによって得られ、密閉状態で保存すれば長期間の貯蔵に耐え、大気中に曝露すれば速やかに表面から硬化を開始する。

【0054】本発明の硬化性組成物は、弾性シーリング材として建築物、土木工事、また、工業用途等の分野に有用であり、塗料、接着剤、注入剤、コーティング材等としても使用できる。

【0055】

【実施例】以下に本発明の実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0056】実施例1

密閉可能な混練機(プラネタリー型ミキサー)に、加水分解性シリル基を末端に有する重合体として触媒化学工業社製、カネカMSポリマーズ203を85重量部、触媒化学工業社製、カネカMSポリマーズ303を95重量部、可塑剤としてDIDP(ジイソデシルフタレート)70重量部、フィラーとして炭素処理重質炭酸カルシウム200重量部、酸化チタン10重量部、タレ防止剤として脂肪族アミドワックス10重量部、紫外線吸収剤1重量部、光安定剤1重量部を加え、120℃で2時間、真空下で攪拌して脱水した。室温に冷却した後、粘度安定剤としてビニルトリメチキシラン3重量部、接着性付与剤としてN-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメチキシラン2重量部、硬化触媒として2-エチルヘキサン酸2.33重量部とラウリルマン3.0重量部との混合物、ジブチル錫ジアセテ

ルアセトナート(U-220)少量を加え室温で攪拌した。これを密閉容器に充填して1液型硬化性組成物を得た。得られた組成物の引張り物性、復元性、接着性を下記の方法により評価した。結果を表1に示した。

〔0057〕引張り物性

得られた組成物を約3mmの厚さに伸ばし、23℃55%RHに3日間、50℃に4日間放置して硬化物を得た。これをJIS K 8301に準拠し、引張り物性を評価した。

復元性

上記と同様にして得られた硬化物を、順次70℃に2日、23℃水中に1日、70℃に3日、23℃水中に1日、23℃55%RHに1日放置し、JIS K 6301の3号ダンベル型に打ち抜き、標線間20mmを40mmまで引張った状態で24時間固定した。これを開放して1時間後に標線が復元した割合を算出した。

〔0058〕接着性

\* 基材にアルミ、ガラス、モルタルを用い、この基材にシーラントを展開して23℃55%RHに7日間放置し硬化物を得た。硬化後のサンプルは手による剥離試験を行い、目視により剥離状況の判定を以下の評価基準で評価した。

○：シーラントと基材界面の剥離が少ない

△：シーラントと基材界面の剥離がある程度ある

×：シーラントと基材界面の剥離が多い

〔0059〕実施例2～4、比較例1～6

- 10 2-エチルヘキサノ酸、ラウリルアミン、ジブチル錐ジエチルアセトナートを表1に示した量としたこと以外は実施例1と同様にして実施した。結果を表1に示した。なお、比較例5及び比較例6の2-エチルヘキサノ酸、ラウリルアミン、ジブチル錐ジエチルアセトナートのモル数は同一である。結果を表1に示した。

〔0060〕

〔表1〕

〔重量部〕	実 施 例				比 較 例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
2-エチルヘキサノ酸	2.33	0.34	1.17	1.17	—	—	2.00	—	0.17	0.34
ラウリルアミン	8.00	0.43	1.50	1.50	—	—	—	8.00	0.22	0.43
メタクリル酸メチル	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
メタクリル酸ブチル	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
可塑剤	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
炭酸カルシウム	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
タレ防止剤	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
紫外線吸収剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ビニルシラン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
アミノシラン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ジブチル錐ジエチルアセトナート	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	0.5	1.0
100℃弾性率(MPa)	0.35	0.45	0.43	0.41	0.44	0.48	0.51	0.36	0.48	0.45
弾性率(MPa)	1.21	1.26	1.09	1.15	1.17	1.39	1.27	1.12	1.25	1.24
弾性率(MPa)	880	880	840	890	840	700	850	750	860	860
復元性(%)	72	74	75	73	68	74	83	70	74	72
接着性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○

〔0061〕

〔発明の効果〕本発明は、上述の構成よりなるので、復元率等の物性を低下させることなく、応力を低下させ、

且つ、充分な接着性を有する硬化組成物を提供すること  
40 ができる。